

⑩ 日本国特許庁 (JP)
 ⑪ 特許出願公表
 ⑫ 公表特許公報 (A)

平4-500947

⑬公表 平成4年(1992)2月20日

⑭Int.Cl. ³	識別記号	序内整理番号	審査請求 未請求	部門(区分)
C 01 F 7/30 7/14	A	9040-4G 9040-4G 8924-4G	予備審査請求 未請求	3 (1)
C 04 B 35/10	Z			

(全 8 頁)

⑭発明の名称 小さな α -アルミナ粒子及び板状子

⑮特 願 平1-506116

⑯翻訳文提出日 平3(1991)2月19日

⑰出 願 平1(1989)6月19日

⑱国際出願 PCT/US89/02659

⑲国際公開番号 WO90/15777

⑳国際公開日 平2(1990)12月27日

㉑発明者 サセツク, スチーブン, ダブリュ。	アメリカ合衆国6004636568	イリノイ州レイク ビラ, イーストムーア
㉒発明者 マーハンカ, ジョン, イー。	アメリカ合衆国72015	アーカンサス州ペントン, ドッグウッド ドライブ 122
㉓発明者 ピアーソン, アラン	アメリカ合衆国15668	ペンシルバニア州マレーズビル, ダンディ ー ドライブ 4117
㉔出願人 アルミナム カンパニー オブ アメリカ	アメリカ合衆国15219	ペンシルバニア州, ピッツバーグ, メロン スクエア, アルコア ビルディング 1501
㉕代理人 弁理士 浅村 哉 外3名		
㉖指定国 A T(広域特許), B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), F R(広域特許), G B(広域特許), H U, I T(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許), U S		

請求の範囲1. α -アルミナの粒子を製造する経済的方法において、(a) 約50~400g/Lの苛性ソーダ、及び苛性ソーダ1g当たり約0.50~0.80gのAl₂O₃を含むアルミニン酸塩水溶液を与え、(b) 前記アルミニン酸塩水溶液を、アルミナ水和物粒子材料及び α -アルミナ促進剤粒子で処理し、それによって前記アルミニン酸塩水溶液から α -アルミナ促進剤を含有するアルミナ水和物粒子を析出させ、

(c) 前記アルミニン酸塩水溶液から析出アルミナ水和物粒子を分離し、

(d) 前記アルミナ水和物粒子を乾燥し、そして

(e) 前記アルミナ水和物粒子をか焼して主に α -アルミナからなる粒子を生成させる、諸工程からなる α -アルミナ粒子製造方法。

2. 工程(e)が、塩素、フッ化物、堿化物、或は硼素含有鉱化剤の存在下でアルミナ水和物粒子をか焼することを更に含む請求項1に記載の方法。

3. 鉱化剤が、フッ化アルミニウム、フッ化アンモニウム、塩化アルミニウム、塩化アンモニウム、塩素、塩酸、酸化硼素(boric oxide)、硼酸、及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項2に記載の方法。

4. 鉱化剤が、フッ化アルミニウムからなる請求項2に記載の方法。

5. 鉱化剤が、アルミナ水和物粒子の約0.15~2重量%である請求項2に記載の方法。

6. (f) 主に α -アルミナ粒子を約1.5μより小さな平均粒径へ粉碎する、

ことを更に含む請求項1に記載の方法。

7. α -アルミナ促進剤が、析出アルミナ水和物粒子のAl₂O₃含有量の約0.01~10重量%である請求項1に記載の方法。

8. アルミナ水和物粒子材料がアルミナ三水和物粒子からなる請求項1に記載の方法。

9. 工程(a)のアルミニン酸塩水溶液が約20~100°Cの温度を有し、工程(b)で析出したアルミナ水和物粒子がアルミナ三水和物からなる請求項1に記載の方法。

10. 工程(b)がアルミニン酸塩水溶液を冷却することを更に含む請求項9に記載の方法。

11. α -アルミナ促進剤が、約1μより小さな平均粒径を有する粒子からなる請求項1に記載の方法。12. 板状の形をした α -アルミナ粒子を製造する方法において、(a) 約50~400g/Lの苛性ソーダ、及び苛性ソーダ1g当たり約0.50~0.80gのAl₂O₃を含むアルミニン酸塩水溶液を与え、(b) 前記アルミニン酸塩水溶液を、約1μより小さな平均粒径を有する α -アルミナ促進剤粒子及びアルミナ水和物粒子材料で約40~100°Cの温度で処理し、それに

特表平4-500947(2)

よって前記アルミニン酸塩水溶液から α -アルミナ促進剤を含有するアルミナ水和物粒子を析出させ、

(c) 前記アルミニン酸塩水溶液から析出アルミナ水和物粒子を分離し、

(d) 前記アルミナ水和物粒子を乾燥し、そして

(e) 前記アルミナ水和物粒子を、酸化矽素、矽酸、フッ化アルミニウム、塩化アルミニウム、フッ化アンモニウム、塩化アンモニウム、堿素、堿酸、及びそれらの混合物からなる群から選択された酸化剤の存在下でか焼し、それによって板状の形をした α -アルミナ粒子を生成させる。

該工程からなる α -アルミナ粒子製造方法。

13. 酸化剤が、フッ化アルミニウムからなる請求項12に記載の方法。

14. 酸化剤が、アルミナ水和物粒子の約0.15~2重量%である請求項12に記載の方法。

15. α -アルミナ促進剤が、析出アルミナ水和物粒子のAl₂O₃含有量の約0.01~10重量%である請求項12に記載の方法。

16. 約1.5μより小さな平均粒径を有する、請求項12に記載の方法により製造された α -アルミナ粒子。

17. 板状の形及び約1.5μより小さな平均粒径を有する α -アルミナ粒子。

18. 約1μより小さな平均粒径を有する、請求項17に記載の方法による α -アルミナ粒子。

明細書

小さな α -アルミナ粒子及び板状子

技術分野

本発明は、小さな粒径の α -アルミナ粒子及び板状子、及びそれらの製造方法に関する。ここで用いられている用語「板状子」(platelet)とは、板状又は平板形の粒子を指す。 α -アルミナ粒子及び板状子は、セラミック及び耐熱材料として有用である。

背景技術

約1.5μより小さな平均粒径を有する α -アルミナ粒子は従来知られている。 α -アルミナ粒子を約2μより大きな粒子の大きさで板状又は平板形のものとして作ることができることも知られている。しかし、板状の形をもち、約1.5μより小さな粒径をもつ α -アルミナ粒子は未だ知られていない。板状子に関してここで用いられている用語「粒径」とは、最大幅の大きさを指す。

本発明の主たる目的は、約1.5μより小さな平均粒径を有する板状形の α -アルミナ粒子を与えることである。

本発明の関連する目的は、上記型の α -アルミナ粒子を製造する経済的な方法で、中間段階でペーマイトゲルの形成を起こさない方法を与えることである。

本発明の付加的目的及び利点は、以下の記載及び請求の範囲から当業者には明らかになるであろう。

本発明の要約

本発明の方法の主たる出発材料は、バイヤー法から得

られた溶液の如きアルミニン酸塩水溶液である。そのアルミニン酸塩溶液は、約50~400g/Lの苛性ソーダ(Na₂CO₃として表して)及び苛性ソーダ(Na₂CO₃として表して)1g当たり約0.50~0.80gのAl₂O₃を含有する。ここで用いられる用語「苛性ソーダ」とは、水酸化ナトリウムを指す。アルミニン酸塩溶液は、約140~240g/Lの苛性ソーダ含有量(Na₂CO₃として表して)を有するのが好ましい。溶液は苛性ソーダ(Na₂CO₃として表して)1g当たり約0.60~0.70gのAl₂O₃も含有するのが好ましい。溶液の初融温度は約20~100°Cである。

アルミニン酸塩溶液をアルミナ水和物粒子材料及び α -アルミナ促進剤粒子で処理し、それによって促進剤を含有するアルミナ水和物粒子を析出させる。溶液は粒子材料及び促進剤が添加される間冷却されるのが好ましい。促進剤は析出物中Al₂O₃含有量の約0.01~10重量%であるのが好ましく、一層好ましくは約0.01~5重量%、最も好ましくは約0.01~1重量%である。促進剤粒子の平均粒径は一般に約1μより小さい。

粒子材料はアルミナ三水和物の粒子からなるのが好ましい。アルミナ三水和物粒子材料は、ジブサイト、ペイアーライト、又はそれらの混合物でもよい。一層好ましくは粒子材料は主にジブサイトからなる。

促進剤を含む析出したアルミナ水和物粒子は、アルミニン酸塩溶液から分離し、乾燥し、約900~1500°Cの上昇させた温度でか焼し、主に α -アルミナからなる粒子を

特表平4-500947(3)

生成させる。生成した α -アルミナ粒子は、約1μより小さな平均結晶粒径を有するのが好ましい。もし α -アルミナ粒子が凝聚していたならば、それらを粉碎により細かくして約1μより小さな平均粒径を与えるようにしてもよい。

ここで用いられる用語「アルミナ水和物」とは、 $A_1O_x \cdot xH_2O$ （式中、 x は1～3の範囲にある）を指し、水和水は、か焼により決定してアルミナ水和物の15～34.6重量%の範囲にある。用語「アルミナ三水和物」とは、 $A_1O_x \cdot 3H_2O$ 又は $A_1(OH)_x$ を指し、それは水酸化アルミニウムとも呼ばれている。用語「ジブサイト」と及び「ペイアーライト」とは、アルミナ三水和物の異なった結晶形態を指す。

特許請求された方法によって製造された α -アルミナ粒子は、焼結セラミック生成物を作るのに有用である。 α -アルミナ粒子を生の形状物へプレスし、次にその生の形状物を約1250～1500°Cの上昇させた温度で焼結する。約1400°Cの焼結温度が好ましい。焼結したセラミック成形体は、大きな溝密度及び比較的小さな粒径を特徴とする。

本発明の特に好ましい方法として、促進剤を含む乾燥したアルミナ水和物粒子を鉛化剤と一緒にか焼し、約1.5μより小さく、好ましくは約1μより小さな平均最大幅を有する板状粒子又は板状子を製造する。幾つかの好ましい鉛化剤はフッ化物、塩化物、堿素、及び或る鹽

素化合物である。二つの好ましいフッ化物は、フッ化アルミニウムとフッ化アンモニウムである。三つの好ましい塩化物は、塩化アルミニウム、塩化アンモニウム及び塩酸である。或る適当な堿素化合物は、硼酸、酸化硼酸（boric oxide）、硼酸ナトリウム、及びフルオロ硼酸ナトリウムである。フッ化アルミニウムが特に好ましい。なぜなら、それは効果的で、生成物に別の不純物を加えることはないからである。

か焼温度は一般に約900～1500°C、好ましくは約1200～1400°Cである。適当な生成物は1300°Cのか焼温度で得られている。鉛化剤は一般にアルミナ水和物の約0.15～2重量%、好ましくは約0.15～1重量%に等しい量でアルミナ水和物へ添加される。特に好ましい態様として、約0.25重量%のフッ化アルミニウムが用いられる。

図面の簡単な説明

第1図及び第3図から第5図は、従来技術及び本発明に従って製造された α -アルミナ粒子の粒径分布を示すグラフである。

第2図は、本発明の実施で用いられた α -アルミナ促進剤粒子の粒径分布を示すグラフである。

第6図は、特に好ましい方法の工程図である。

第7図は、本発明に従って製造された α -アルミナ粒子の電子顕微鏡写真である。

第8図は、鉛化剤を用いずにアルミナ水和物粒子をか焼することにより製造された α -アルミナ粒子の電子顕

微鏡写真である。

好ましい態様についての詳細な記述

本発明に従い、 α -アルミナ促進剤粒子をバイヤー法アルミニ酸ナトリウム溶液へアルミナ水和物種子材料と共に添加し、それによって促進剤を含むアルミナ水和物粒子を析出させる。方法全体の工程図は第6図に示されている。次の例は析出工程でそのような促進剤粒子を添加することの幾つかの利点を例示している。

例1（比較例）

この例は α -アルミナ促進剤粒子を添加せずに析出させたアルミナ水和物試料のか焼及び粉碎運動を示す。析出は、約95g/lの A_1O_x 及び150g/lの苛性ソーダ（炭酸ナトリウム相当量として表して）を含むアルミニ酸ナトリウム溶液へ平均粒径約1μのジブサイト種子材料を2g/l添加することにより行なった。好ましいジブサイト種子材料は、アメリカのアルミニナム社（Alusilco Co.）から商標名ハイドロル（HYDROL）710として販売されている。

懸濁液を攪拌し、45°Cで4時間維持し、次に65°Cで20時間、最後に45°Cで24時間維持した。これらの時間／温度条件は、低いナトリウム含有量を有する高品質ジブサイトの商業的製造に類似させて選択されたものである。析出した粒子を汎過により取り出し、次に洗浄し、乾燥した。約100g/lのジブサイトが回収された。生成物は、0.04重量%の Na_2O 含有量を有する小さな（平均直徑

1～2μ）のジブサイト結晶の凝聚物（メジアン直徑4μ）からなっていた。

ジブサイト材料を1200°Cで2時間加熱することによりか焼し、16時間ポールミルに掛けた。粉碎生成物の粒径分布〔微粒子沈降計（Microsettling Sedigraph）により測定〕は、第1図に示されている。メジアン直徑は約0.6μであり、粒子の約90%が1μより小さいことが分かる。

例2

この例はジブサイトの析出中、微細な粒径の α -アルミナ促進剤を添加する効果を示す。

ジブサイト粒子のパッチを、析出種子材料として0.25μの平均粒径を有するジブサイトを1g/l用いて析出させた。アルミニ酸ナトリウム液体組成は、例1の場合と本質的に同じであったが、析出は90°Cの温度で始まり、懸濁液を自然に冷却させた。析出工程の時間／温度過程は次の通りであった：

粒子添加後の時間（時）	温度（°C）
0	90
4	85
45	60
125	48
164	41

析出中、第2図に示された粒径分布を有する α -アルミナ促進剤粒子0.6g/lをスラリーへ段階的に添加した。

特表平4-500947(4)

α -アルミナの添加は、析出の開始時に0.3g/L、4時間後に0.15g/L、24時間後に0.15g/Lであった。この処理過程は、析出するアルミナ粒子の中に唯一な促進剤粒子を分布させる試みとして選択された。ジブサイト収率及び Na_2O 含有量は例1の生成物と同様であった。ジブサイト生成物は、約2~5μの結晶子粒径を有する25μの凝聚物からなっていた。

この材料を1200°Cで2時間か焼し、次に例1の手順により粉砕したが、4時間だけ粉砕した。粉砕生成物の粒度分布は第1図に示されている。例2の粉砕生成物は、粉砕時間が短かったにも拘らず、例1のものより遥かに細かかった。例2の生成物の約95%が、粒径が1μより小さかった。

第2図は例2で製造された α -アルミナの粒度分布と促進剤粒子の粒度分布との比較を示している。驚いたことに、例2の生成物は、約0.25μより小さい粒度範囲の粒子の割合が、促進剤粒子よりも大きくなっている。

例3

この例は促進剤粒子の量の変化がジブサイト析出に及ぼす影響を示す。この例の試験では、全て析出は例1に記載したのと同じ時間/温度条件で、ほぼ同じ組成を有するアルミニ酸ナトリウム液体を用いて行われた。析出種子材料は、約0.1μのメジアン粒径を有するジブサイトとペイアーライト粒子との混合物であり、各試験で1g/Lの種子が導入された。これらの試験で用いられた α -

アルミナ促進剤の量は、0~5重量%（析出生成物のAl₂O₃含有量に基づく）の範囲で変化させた。 α -アルミナ促進剤は例2の場合と同じ粒度分布をもち、それは順次、析出の開始時に40%、4時間後に40%、24時間後に20%として増加させて導入した。析出後、ジブサイト粒子を洗浄し、洗浄し、乾燥した。これらの試験で洗浄は例1及び例2の場合ほど完全ではなく、従って残留 Na_2O 含有量はそれらの例の場合より明らかに高かった。例3の析出生成物は、0.5~1.0μのジブサイト結晶の凝聚物であった。

各生成物を1100~1250°Cで2時間か焼し、表面積及び α -アルミナ含有量を各か焼条件に対して決定した。これらのデーターを表1に示す。

添加 α -アルミナ促進剤 Na_2O 含有量(%)	析出物の Al_2O_3 含有量(%)	か焼後の性質(1250°Cで2時間か焼した後)									
		1100°C	1150°C	1200°C	1250°C	1300°C	1350°C	1400°C	1450°C	1500°C	1550°C
0.01	0.14	22	20	17	7	5	36	64	51	56	52
0.05	0.13	11	11	10	7	7	70	90	93	91	95
0.10	0.11	21	21	19	10	10	11	11	94	93	93
0.20	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.50	0.09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1.00	0.08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

これらの試験中の残留 Na_2O 含有量のために、50重量%より高い α -アルミナを持つものは完全に転化されているものと考えられる。促進剤を添加しないと、 α -アルミナへ完全に転化させるためには1250°Cのか焼温度が必要であった。この温度は、悉く α -アルミナへの転移を遅らせることが知られている Na_2O の含有量が高いために、例1の試験では必要であることが判明した温度よりも高い温度である。

0.01重量%程度の僅かな促進剤が存在していても、 α -転移温度はかなり低下した。データーは、一層低い温度でのか焼により、大きな表面積（一層微細な結晶粒径）の生成物が得られたことも示している。第3図及び第4図は、例1の場合と同じ条件で1~4時間乾式粉砕した後のこれら材料の幾つかについての粒度データーを示している。第3図に示された粒度は、0.05重量%の α -アルミナ促進剤粒子をジブサイト種子材料へ添加することにより析出させたアルミナから得られたものである。第4図の粒度は、1.0重量%の α -アルミナ促進剤粒子をジブサイト種子材料へ添加することにより析出させたアルミナについて得られたものである。両方の場合とも、析出物を1125°Cでか焼した。促進剤添加後にか焼した試料は極めて粉砕し易く、沈降計による粒度範囲（0.2μ）より小さいメジアン粒度が得られた。これらの試料も1μより大きい平均粒度を持つ材料は殆ど又は全く含んでいなかった。

特表平4-500947(6)

径はわずか約1μであった。機械的強度及び表面仕上げを改善するためには、アルミナセラミックスの密度が高いことと粒径が小さいことの両方をもつことが非常に望ましい。

例5

この例は、促進剤を含むジブサイトのか焼により製造された粉末が高アルミナセラミックスのための優れた原料になることを示す。残留Na₂Oの影響を少なくするために、例3に記載したジブサイト試料の塵らかを425℃へ加熱することにより熱分解し、次にpH5～6の熱酢酸で洗出してそれらのNa₂O含有量を低下した。これらの材料を1125℃で2時間か焼し、水で洗出した。乾燥後、Na₂O含有量は全ての試料について0.01重量%より小さいことが判明した。

次に試料を4時間粉碎し、二重ピストン成形型で5000psiの圧力で0.25inの厚さを有する直径11inのペレットへプレスし、1100℃で1時間焼結した。焼結後、これらの試料の嵩密度は、促進剤5.0、0.2、及び0.01重量%の水準について夫々理論密度(3.99g/cc)の97.5、96.5、及び95.2%であることが判明した。促進剤無添加アルミナについては、匹敵する密度を得るためにもっと高く、100℃の差より高い焼結温度が必要であろう。促進剤無添加α-アルミナの一つの例は、アメリカのアルミナム社から商標名A-16SGとして入手することができる。焼結温度が低いために、これらの試料のメジアン焼成粒

ら折出により製造した。促進剤粒子は約0.3μのメジアン粒径を持ち、折出した試料の1.5重量%(Al₂O₃基準)の量になる。

折出した促進剤無添加ジブサイトを乾燥し、次に静置炉中で0.25重量%の添加フッ化アルミニウムと共に1300℃でか焼した。得られた板状子は約1μの平均粒径(最大幅)を持っていた。板状子は丸い角を持つ明確な形をした板状の外観を持っていた。

例6

例7の促進剤無添加ジブサイトを乾燥し、1200～1250℃の高温末端温度を有するガス焼成ロータリーキルン中で0.25重量%の添加フッ化アルミニウムを併用してか焼した。得られた板状子は1μより小さい平均粒径(最大幅)を持っていた。10,200の倍率でとった例7の電子顕微鏡写真で示されているように、得られたα-アルミナ板状子は、明確な輪郭を持つ板状結晶として1μより小さいメジアン粒径を持っていた。板状子は約4の平均縦横比を持っていた。ここで用いられる用語「縦横比」とは、粒子の最大幅をその最小幅(厚さ)で割ったものとして定義される。本発明の方法により製造された板状子の縦横比は、一般に約2～5、好ましくは約3～5である。

例7

か焼工程で焼成剤を添加せずに例8を繰り返した。得られた生成物は、例7の明確な輪郭を持つ板状の外観を

持つことの効果を示す。

アメリカのアルミナム社から商標名ハイドロル710として販売されている商業的ジブサイトは、約1μの平均粒径を有する。そのジブサイトを静置炉中で0.25重量%のフッ化アルミニウムと共に1300℃でか焼した。得られた生成物は、約3μの平均結晶子粒径を有するα-アルミナ粒子からなっていた。

例8

アメリカのアルミナム社から商標名ハイドロル705として販売されている市販のジブサイトを用いて例5を繰り返した。このジブサイトは約0.5μの平均粒径を持っていた。得られたα-アルミナ生成物は、約4.5μの平均結晶子粒径を持っていた。

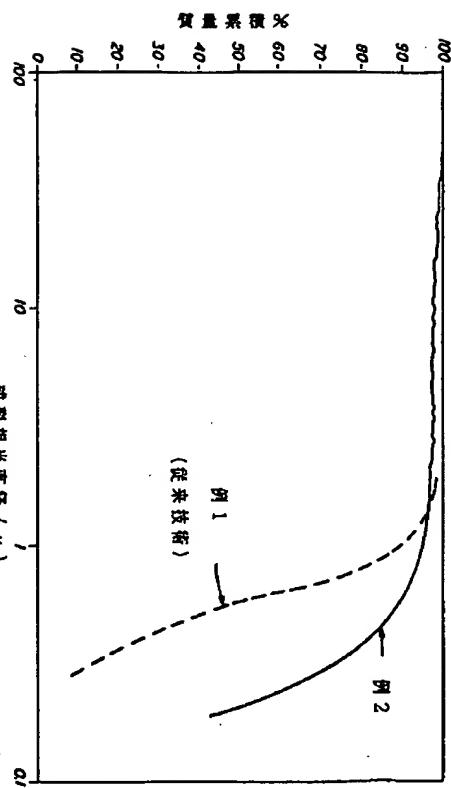
例5及び6で得られた結晶子の大きさは、焼成剤を入れてか焼することにより製造された市販のα-アルミナに典型的なものである。

例9

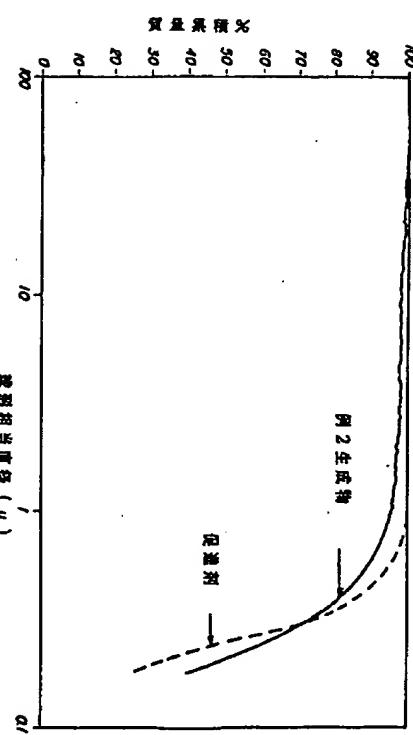
約0.8μの平均粒径を有するジブサイト材料を、α-アルミナ促進剤粒子を入れたアルミニウム液体か

欠いた非常に致密な結晶生成物であることが、例8と同様にして15,300の倍率で示されている。

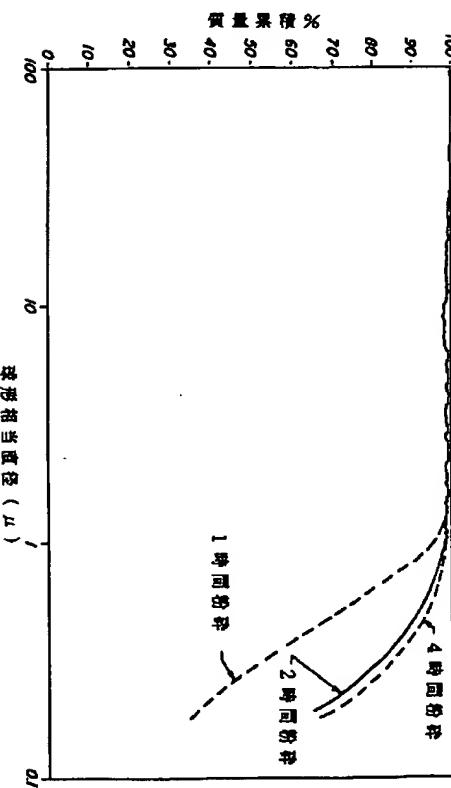
本発明を好ましい態様に開拓して記述してきたが、請求の範囲は本発明の本質内に入る全ての態様を包含するものである。



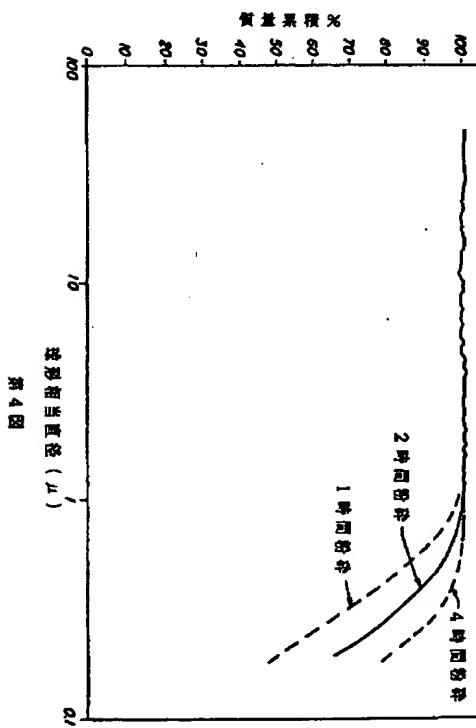
第1図



第2図



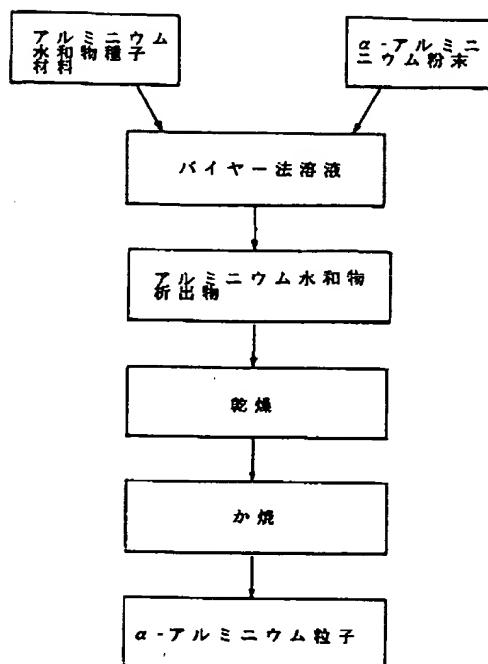
第3図



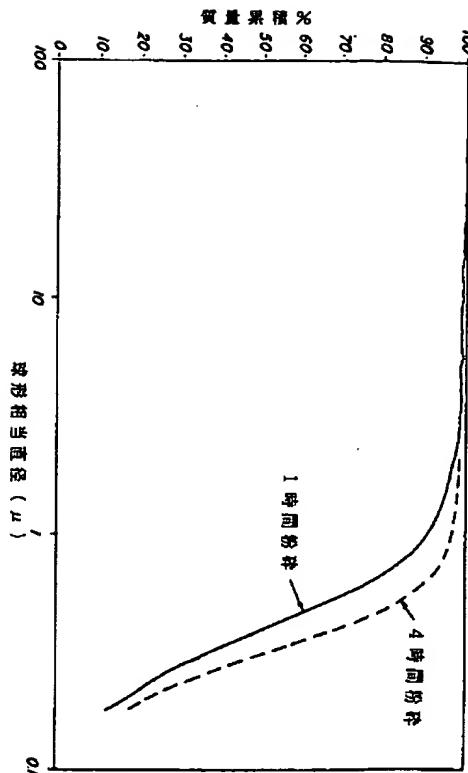
第4図

特表平4-500947(7)

第6図



(従来技術)
第5図



第7図



第8図

国際調査報告 FORM 89/02559

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IN PARENT CLASSIFICATION SYSTEM, NUMBER ONE	
INT'L CL. 47/01, 7/08, 7/01, C04B 35/10, B01J 20/00 U.S. CL. 423/127, 135, 625, 628, 501/153, 502/415	
II. FIELDS SEARCHED	
Classification System	Number Designation Searcher
Classification System	Classification System
U.S.	423/127, 135, 625, 628, 501/153, 502/415
Classification Searcher Other than Number Designation to the Patent and Trademark Office are Indicated in the Fields Below	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Cited in Description, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
A: Journal of the American Ceramic Society, Vol. 68(9), September 1985, Yoshiko Sawa, "Lowering Crystallization Temperatures by Seeding in structurally biphasic Al ₂ O ₃ -MgO xerogels", pages 238-239.	
A: Journal of the American Ceramic Society, Vol. 68(9), September 1985, Masato Kumagai et al, "Controlled Transformation and Mintering of a Boehmite Sol-Gel by α -Alumina Seeding", pages 500-505.	
A: Lusky, "Experience with Operation of the Alcoa Fluid Flash Calciner", 1980, pp 69-79	
A: Oxides and Hydroxides of Aluminum Alcoa Technical Paper No. 19, Revised, Karl Wefers et al 1987 pages 36-39.	
A: Chemical Week 36, June 1977 "Conoco's Shift to water upgrading outputs", pages 33-36.	
* Later publications of cited documents. * Later publications of cited documents, only in so far as they are in conflict with the classification, but otherwise in accordance with the classification. The classification is not changed.	
* Prior art documents not mentioned in either the description or the claims which, nevertheless, may be considered pertinent in view of the subject matter claimed.	
* Publications with the same or similar disclosure as the cited document, but which do not relate to the same invention as the cited document.	
* Publications with the same or similar disclosure as the cited document, but which do not relate to the same invention as the cited document, and which, nevertheless, are cited because they are considered pertinent to the interpretation of the cited document.	
* Publications with the same or similar disclosure as the cited document, but which, nevertheless, are cited because they are considered pertinent to the interpretation of the cited document.	
IV. CERTIFICATION	
Date of filing of this International Search Report	
22 December 1989	
Signature of Examining Authority	
Rufus C. Harvey	
Patent and Trademark Office	
16A/US	

RELEVANT DOCUMENTS (CONTINUED FROM THE PREVIOUS SHEET)		
Category	Country & Document, and relevant other documents of the relevant invention	Reference to Claim No.
A	The Aluminum Industry, Edwards et al, McGraw-Hill Book Company Ny, Ny, 1930 pages 154-167.	1-20
A	U.S.A. 4,666,683 (Chentzian et al) 19 May 1987. See the claims	1-20
A	U.S.A. 4,657,754 (Bauer et al) 14 April 1987, see columns 1 and 2	1-20
A	U.S.A. 4,595,581 (Mire et al) 17 June 1986, see the claims	1-20
A	U.S.A. 4,595,685 (Takeyama et al) 17 June 1986, see the claims	1-20
A	U.S.A. 4,585,645 (Bucach) 29 April 1986, see the claims	1-20
A	U.S.A. 4,568,527 (Angier et al) 04 February 1986, see the claims	1-20
A	U.S.A. 4,175,116 (Wasserman et al) 20 November 1979, see the claims	1-20
A	U.S.A. 4,051,222 (Goyze) 27 September 1977, see the claims	1-20
A	U.S.A. 4,019,914 (Kasper et al) 26 April 1977, see the claims	1-20
A	U.S.A. 3,899,368 (Frick et al) 12 August 1975, see the claims	1-20
A	EP.A. 0166606 21 Jan. 1986, see abstract	1-20